

[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[RESEARCH](#)[PRODUCTS](#)[INSIDE DELPHION](#)[My Account](#)

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

[Help](#)

## The Delphion Integrated View

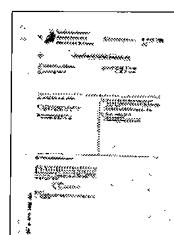
Get Now: [PDF](#) | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: [Add to Work File](#) | [Create new Work File](#) | [Add](#)View: [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)[Go to: Derwent](#)[Email this to a friend](#)Title: **EP0011786A2: Photopolymerisable composition** [\[German\]](#) [\[French\]](#)Derwent Title: Photopolymerisable mixt. contg. polymer binder and polymerisable cpd. - and opt. subst. aromatic quinoline or quinaldine deriv. as photoinitiator [\[Derwent Record\]](#)

Country: EP European Patent Office (EPO)

Kind: A2 Publ. of Application without search report ! (See also: [EP0011786A3](#), [EP0011786B1](#))

Inventor: Klüpfel, Kurt, Dr.;

Assignee: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Corporate Tree data: SanofiAventis ( [SANOFIAVENTIS](#) ); Aventis SA ( [AVENTIS](#) ); Hoechst AG ( [HOECHSTAG](#) )  
News, Profiles, Stocks and More about this company[High Resolution](#)[Low Resolution](#)**24 pages**

Published / Filed: 1980-06-11 / 1979-11-16

Application Number: EP1979000104548

IPC Code: Advanced: [C08F 2/50](#); [G03F 7/031](#);  
Core: [C08F 2/46](#); more...  
IPC-7: [C08F 2/50](#); [G03C 1/68](#);Priority Number: 1978-11-22 [DE1978002850585](#)

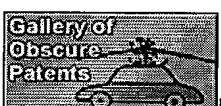
Abstract: A photopolymerizable mixture for the preparation of printing plates and photoresists is disclosed which contains a polymeric binder, an ethylenically unsaturated polymerizable compound and, as a photoinitiator, a compound having the formula wherein R is an aromatic group which may be substituted and n is 1 or 2.

INPADOC Legal Status: [Show legal status actions](#) Get Now: [Family Legal Status Report](#)

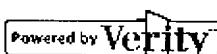
Designated Country: AT BE DE FR GB IT NL SE

[Show 10 known family members](#)

Other Abstract Info: CHEMABS 094(02)010029W



Nominate this for the

**THOMSON**

Copyright © 1997-2006 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 011 786  
A2

⑩

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 79104548.7

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/68  
C 08 F 2/50

⑪ Anmeldetag: 16.11.79

⑪ Priorität: 22.11.78 DE 2850585

⑪ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Patentabteilung  
Postfach 3540  
Rheingaustrasse 190 D-6200 Wiesbaden 1(DE)

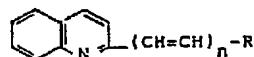
⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.06.80 Patentblatt 80 12

⑪ Erfinder: Klüpfel, Kurt, Dr.  
Dreispitzstrasse 2a  
D-6200 Wiesbaden-Sonnenberg(DE)

⑪ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑩ Photopolymerisierbares Gemisch.

⑩ Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch für die Herstellung von Druckplatten und Photoresists beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine äthylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindung und als Photoinitiator eine Verbindung der Formel



ist, worin

R ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest und  
n 1 oder 2 ist.

EP 0 011 786 A2

0011786

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T

KALLE Niederlassung der Hoechst AG  
Wiesbaden-Biebrich

Hoe 78/K 072

- 1 -

Wiesbaden-Biebrich  
16. Juli 1979  
WLK-Dr.N.-ur

Photopolymerisierbares Gemisch

Die Erfindung betrifft ein neues photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält.

Aus der DE-PS 20 27 467 sind bestimmte Derivate des Acridins und Phenazins als Photoinitiatoren bekannt.

In der DE-PS 20 39 861 sind für den gleichen Zweck Derivate des Chinoxalins und Chinazolins beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es, weitere hochwirksame Photoinitiatoren zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung geht aus von einem photopolymerisierbaren Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen äthyle-

H O C H S T A F T I E N G E S E L L S C H A F T  
F A L L E N i e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

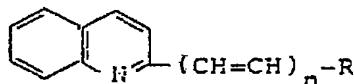
- 2 -

nischen Doppelbindung und einem Siedepunkt oberhalb 100°C sowie eine mehrkernige heterocyclische Verbindung als Photoinitiator enthält.

5

Das erfindungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß der Photoinitiator eine Verbindung der Formel

10



ist, worin

15 R ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest und

n 1 oder 2

20 ist.

Die in dem erfindungsgemäßen Gemisch enthaltenen Photoinitiatoren absorbieren Licht im Spektralbereich von etwa 250 bis 395 nm und wirken bei Bestrahlung in diesem 25 Spektralbereich als aktive Radikalstarter für die Photopolymerisation von Vinylverbindungen, auch in Gegenwart von Sauerstoff. Die neuen Photoinitiatoren haben zugleich die Eigenschaft, die thermische Polymerisation solcher Verbindungen in Abwesenheit von aktinischer Strahlung 30 zu hemmen. Sie sind somit ideal zur Herstellung lager-

H O L C H S T A K T I Z E N G E S C H L E S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

fähiger photopolymerisierbarer Gemische geeignet. Die damit hergestellten Gemische zeichnen sich ferner durch ihre gute Rasterwiedergabe aus.

- 5 Als Substituenten in dem aromatischen Rest R sind u. a. Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyl-, Acylamino-, Aminocarbonyl-, Arylamino-, Alkylmercapto-, Arylmercapto-, Dialkylamino-, Hydroxygruppen und Halogenatome geeignet. Dabei haben aliphatische Substituenten im allgemeinen 1-6, bevorzugt 1-3 C-Atome, Substituenten, die aromatische Reste enthalten, im allgemeinen 6-10 C-Atome. Bevorzugt werden Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Carbonsäureamid-, Hydroxygruppen oder Halogenatome.
- 10 15 Der aromatische Rest kann ein carbo- oder heterocyclischer ein- oder mehrkerniger aromatischer Rest sein, der auch angeschlossene hydrierte Ringe enthalten kann. Vorzugsweise enthält der aromatische Rest nicht mehr als drei Ringe. Als besonders wirksame Verbindungen haben sich 4-Methoxy-Benzalchinaldin, 4-Methyl-Benzalchinaldin, 4-Chlor-Benzalchinaldin, 2-(4-Phenyl-butadienyl)-chinolin, 2-(2-Phenanthryl-(3)-vinyl)-chinolin und 2-(2-Benzo[2]thienyl-(3)-vinyl)-chinolin bewährt.
- 20 25 Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der polymerisierbaren Verbindungen, angewendet.

M A T C H B A T - A P P L I K A T I O N S - C I T I Z E N S C H A F F T  
F O R M U L A U M V E R B I L D U N G D E R A U S C H A F T

- 4 -

Viele der hier als Photoinitiatoren verwendeten Verbindungen sind aus der Literatur bekannt. Der aktive Wasserstoff der Methylgruppe des 2-Methyl-chinolins erlaubt eine einfache Kondensation mit aromatischen Aldehyden 5 bei ca. 150°C unter Wasserabspaltung zu den gesuchten Benzalchinaldinen und ihren Derivaten bzw. Homologen.

Als polymerisierbare Verbindungen sind Verbindungen mit endständigen Vinyl- oder Vinylidengruppen geeignet, 10 die zur radikalisch initiierten Kettenpolymerisation befähigt sind. Unter diesen sind die Acryl- und Methacrylsäurederivate, insbesondere die Ester, besonders gut geeignet. Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen werden besonders bevorzugt. 15

Beispiele für geeignete Verbindungen sind die Acryl- und Methacrylsäureester von Athylenglykol, Polyäthylen-glykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und ähnlichen mehrwertigen Alkoholen. Besonders gut geeignet sind auch polymerisierbare Verbindungen mit zwei 20 oder mehreren Urethangruppen im Molekül, wie sie z. B. in den DE-OS 20 64 079 und 23 61 041 sowie der älteren Patentanmeldung P 28 22 190 beschrieben sind.

25 Die polymerisierbaren Verbindungen werden im allgemeinen in einer Menge von 10 bis 70, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, verwendet.

H O L C H R S T . A C T I P O L Y M E R S . G M B H . A U T H O R I Z .

- 5 -

Die photopolymerisierbaren Gemische können in bekannter Weise ein oder mehrere Bindemittel enthalten, z. B. in Lösungsmitteln lösliche Polyamide, Polyvinylacetate, Polymethylmethacrylate, Polyvinylacetale, ungesättigte Polyester, in wäßrigem Alkali lösliche oder quell- bzw. erweichbare Polymere, wie Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate, Maleinatharze und dgl. mehr. Da die Entwicklung häufig mit wäßrig-alkalischen Entwicklern durchgeführt wird, werden vorzugsweise Bindemittel verwendet, die alkalilöslich oder in wäßrigen Alkalien erweichbar sind. Beispiele für solche Bindemittel sind Mischpolymerisate von Styrol und Maleinsäureanhydrid von Vinylacetat und Crotonsäure und von Alkylacrylaten oder -methacrylaten mit Acryl- oder Methacrylsäure. Besonders gut eignen sich Mischpolymerisate der Methacrylsäure, z. B. Terpolymerisate mit höheren Alkylmethacrylaten und weiteren Monomeren, wie sie in den DE-OS 20 64 080 und 23 63 806 beschrieben sind.

Die Bindemittel sind in dem Gemisch im allgemeinen in einer Menge von 20 bis 80, bevorzugt von 35 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Menge der nichtflüchtigen Bestandteile, enthalten.

Den Gemischen können ferner Farbstoffe, Pigmente, Polymerisationsinhibitoren, Farbbildner und Wasserstoffdonatoren zugesetzt werden. Diese Zusätze sollten jedoch vorzugsweise keine Übermäßigen Mengen des für den Initierungsvorgang notwendigen aktinischen Lichts absorbieren. Als Wasserstoffdonatoren sind in bekannter

H O C H D R U C K F I L M I N G - L A T E C H N I Q U E  
K A L I C H - H e r s t e l l u n g d e r H e r s t e l l u n g

- 6 -

Weise z.B. Substanzen mit aliphatischen Ätherbindungen geeignet. Gegebenenfalls kann diese Funktion auch vom Bindemittel oder der polymerisierbaren Substanz übernommen werden, so daß dann auf zusätzliche Wasserstoffdonatoren verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Gemische können zur Verbesserung der Elastizität auch Weichmacher wie Polyglykole, Ester 10 der p-Hydroxybenzoësäure usw. enthalten.

Die Gemische finden bevorzugte Anwendung bei der Herstellung von Hochdruckformen, Reliefbildern, Offsetdruckformen, Bimetall- sowie Trimetalldruckformen, kopierten 15 Schaltungen, Siebdruckschablonen und Druckformen für den rasterlosen Offsetdruck.

Wenn das Gemisch in flüssiger Form als sogenannter Kopierlack aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Anwendung auf die Unterlage, z. B. einen Siebdruckträger, eine Leiterplatte oder dgl., aufgebracht werden soll, werden die Schichtbestandteile in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst oder dispergiert. Als Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Ester, Äther, Amide, 25 Kohlenwasserstoffe und dgl. geeignet. Vor allem werden die Partialäther mehrwertiger Alkohole, insbesondere der Glykole, verwendet.

Die Gemische können für die Herstellung von Druckplatten 30 usw. mit Vorteil unmittelbar nach ihrer Herstellung auf einen geeigneten Träger aufgebracht und als licht-

H O C H W A T T A F T I E R U G L I S K I Z C H A F T  
KALIE Wiederauflösung der Hochsatz AG

- 7 -

empfindliche Kopiermaterialien aufbewahrt und in den Handel gebracht werden. Hierbei können die gleichen oder ähnliche Lösungsmittel wie für die Herstellung der Kopierlacke verwendet werden. Der Antrag erfolgt z. B. durch Gießen, Sprühen, Eintauchen oder Walzen.

5

Als Schichtträger eignen sich z. B. Zink, Kupfer, Aluminium, Stahl, Polyester- bzw. Acetatfolie, Perlon-gaze etc., deren Oberfläche bei Bedarf einer Vorbehandlung unterworfen sein kann.

10

Erforderlichenfalls wird zwischen Träger und lichtempfindlicher Schicht eine haftvermittelnde Zwischenschicht bzw. eine Lichtschutzschicht aufgebracht.

15

Für die Herstellung dicker Photopolymerschichten, deren Stärke einige Zehntel mm betragen kann, kann die erfundungsgemäße Kopiermasse auch ohne Auflösen in einem Lösungsmittel, z. B. im Dreiwalzenstuhl, verknnetet und auf die Trägerfolie hydraulisch aufgepreßt werden.

20

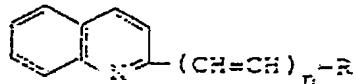
Die Druckformen, Ätzreserven, Siebdruckformen etc. werden aus den geeigneten Materialien auf die in der Praxis üblichen Weise hergestellt, d. h. nach der Belichtung unter einer Vorlage werden die nicht gehärteten Nichtbildstellen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln bzw. wäßrig-alkalischen Lösungen entfernt.

30

H. J. H. SCHMITT, A. J. T. J. VAN DER KAMM, H. J. VAN DER KAMM  
TABLE I: Fluorescence of 1,2-dihydropyridine derivatives

- 8 -

Tabelle I



Allgemeine Formel:

5	Verbindungs-Nr.	FP °C	$\lambda_{\text{max}}$ nm	Fluoreszenz 365 nm	n	R
10	1	98	286 (345)	blau	1	Phenyl
	2	124-125	359	stark blau	1	4-Methoxy-phenyl
	3	103-104	362	stark blau	1	3,4-Dimethoxy-phenyl
	4	126-127	344	grün-gelb	1	4-Methyl-phenyl
	5	78	285 (350)	blau	1	2-Chlor-phenyl
15	6	94- 95	283 (346)	blau-violett	1	3-Chlor-phenyl
	7	143	287 (342)	blau	1	4-Chlor-phenyl
	8	118	357	stark blau	2	Phenyl
	9	136	372	intensiv gelbgrün	2	4-Methoxy-phenyl
20	10	93- 94	305 (352)	grün-gelb	1	Naphthyl-(1)
	11	185	253 (395)	intensiv gelb	1	Anthryl-(9)
	12	153	275 (358)	hellgelb	1	Phenanthryl(3)
25	13	200	360	ockergelb	1	Fluorenyl-(2)
	14	280	375	intensiv	1	Diphenylyl-(4)
	15	132-133	264 362	grün-gelb	1	Acenaphthyl-(5)
30						

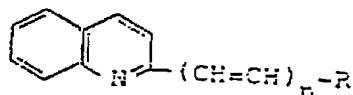
0011786

H. C. S. C. H. S. T. A. N. T. T. S. N. G. E. C. S. L. L. D. C. H. A. P. T.  
H. C. S. C. H. S. T. A. N. T. T. S. N. G. E. C. S. L. L. D. C. H. A. P. T.  
H. C. S. C. H. S. T. A. N. T. T. S. N. G. E. C. S. L. L. D. C. H. A. P. T.  
H. C. S. C. H. S. T. A. N. T. T. S. N. G. E. C. S. L. L. D. C. H. A. P. T.

- 9 -

Tabelle I

Allgemeine Formel:



5	Ver- bin- dung Nr.	FP °C	$\lambda_{\text{max}}$ nm	Fluores- zenz 366 nm	n	R
10	16	59-61	357	gelb	1	Benzo [2 ]thienyl-(3)
	17	57-59	352	schwachgelb	1	Furyl-(2)
	18	88-90	270 (344)	hellgelb	1	Pyridyl-(2)
	19	221-223	256 (370)	gelbgrau	1	2-Hydroxy-naphthyl-(1)
	20	155-157	-	ockergelb	1	2-Hydroxy-3-anilido- carbonyl-naphthyl-(1)
20						
25						
30						

H E C H S T A F F I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L B E N Niederlassung der Hünchst AG

- 10 -

Die Darstellung der Benzalchinaldine wird in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft beschrieben (Ber. 36, 1666, Ber. 39, 2750 und Ber. 59, 1013).

5 Die nicht in der Literatur beschriebenen Benzalchinaldine und ihre Homologen wurden einer Stickstoff-Analyse unterworfen.

10 Die berechneten und gefundenen Stickstoffwerte für diese neuen unter den Verbindungen der Tabelle 1 zeigt die Tabelle Ia.

Tabelle Ia

15	Verbin- dung Nr.	2	3	4	9	10	11	12	13
		N ber.	5,36	4,81	5,72	4,87	4,96	4,23	4,54
		N gef.	5,20	4,80	5,80	4,82	5,00	4,21	4,32
20	Verbin- dung Nr.	14	15	16	17	18	19	20	
		N ber.	6,08	4,56	4,84	6,33	12,10	4,70	6,72
		N gef.	6,02	4,40	4,62	6,35	12,06	4,76	7,20

H C F C H S T A N T I C H N G E S E L L S C H A F T  
KALEM Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Die Starteraktivität der Initiatoren der Formeln 1 - 20 ist in Tabelle II von Beispiel 1 zusammengefaßt.

5 In Beispiel 2 werden einige Photoinitiatoren aus Tabelle I in größerer Menge zugesetzt und die Lichtempfindlichkeit in voll vernetzten Keilstufen angegeben.

10 In den Beispielen 3 - 6 werden andere Photopolymerschichten und andere Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

15 Die Mengen der Bestandteile sind in Gewichtsteilen (Gt) angegeben. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind Mengenverhältnisse und Prozentzahlen in Gewichtseinheiten zu verstehen.

15

Beispiel 1

20 Lösungen von jeweils

20 5,6 Gt des Umsetzungsproduktes aus  
1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und  
2 Mol 2-Hydroxy-äthylmethacrylat,

25 6,5 Gt eines Terpolymerisats aus Styrol, n-Hexylmethacrylat und Methacrylsäure (10:60:30) mit der Säurezahl 190,

H O B C H A I T A F T I E N G E S I L L S C H A F T  
K A L L E N H i e r a r c h i e n d e r B o c h s t A G

- 12 -

0,2 Gt Photoinitiator (siehe Tabelle II),

0,15 Gt Triäthylenglykol-dimethacrylat und

5 0,035 Gt eines blauen Azofarbstoffes, erhalten  
durch Kuppeln von 2,4-Dinitro-6-chlor-  
benzoldiazoniumsalz mit 2-Methoxy-5-acetyl-  
amino-N-cyanoäthyl-N-hydroxyäthylanilin, in

10 30 Gt Butanon und

0,5 Gt Äthylalkohol

15 werden nacheinander auf 25 µm starke Polyäthylenterephtha-  
latfolie aufgeschleudert. Anschließend wird 2 Minuten bei  
100°C im Trockenschrank nachgetrocknet. Es werden 25 µm  
(30 g/m²) dicke Schichten erhalten.20 Um die erhaltenen Schichten vor Verschmutzung durch Staub  
und Beschädigungen zu schützen, werden sie mit einer  
20 - 25 µm starken Deckfolie aus Polyäthylen, die an der  
Schicht weniger stark haftet als die Polyester-Träger-  
folie, abgedeckt. Sie können so über einen längeren  
Zeitraum unter Lichtausschluß gelagert werden.25 Die Kupferoberfläche von mit 35 µm starker Kupferfolie  
kaschierten Phenoplast-Schichtstoffplatten wird mechanisch  
mit Bimsmehl oder mit einer Bürstmaschine gereinigt und  
nach intensivem Aaspülen mit Wasser mit Ölfreier Luft  
30 trockengeblasen.

H A U C H D E R A K T I F F E R S C H U L D E R  
K A M M E R Niedersächsische Landesregierung

- 13 -

Auf die vorgereinigten Cu-Platten wird der Trockenresist - nach Abziehen der Deckfolie - mit Hilfe eines handelsüblichen Laminators bei 120°C und mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min auflaminiert.

5

Alle 20 Proben des auf die Kupferoberfläche laminierten Resists werden in je 3 Teile geteilt und anschließend durch die Trägerfolie unter einem 13-stufigen Belichtungskeil mit Dichteinkrementen von 0,15 mit einer Metallhalogenidlampe von 5 kW jeweils 10, 20 und 40 Sekunden belichtet.

10

Die Keilstufe 0 entspricht einer optischen Dichte von 0,05 (Eigen-Absorption des Filmmaterials).

15

Nach Abziehen der Trägerfolie werden die Platten einer Sprühentwicklung mit 0,8 %iger Sodalösung bei 25°C unterworfen. Die Entwicklungszeit beträgt ca. 60 Sekunden.

20

Um die Entwicklerresistenz zu prüfen - ein Test, um festzustellen, ob die Keilstufen voll vernetzt sind - wurden die 20 Sekunden belichteten Proben zusätzlich der 3-fachen Entwicklungszeit - also 180 Sekunden unterworfen (Tabelle II, letzte Spalte).

25

Die voll vernetzten Keilstufen der entwickelten Trockenresistschichten wurden ausgezählt und in folgender Tabelle zusammengefaßt. In Klammern angegebene Stufenzahlen schließen nicht voll gedeckte, etwas vom Entwickler angegriffene Stufen mit ein.

30

0011786

H O D C B E T A K T I E B U G E S E L L S C H A F T  
F A L L E N W i d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 14 -

Tabelle II

Initiator Verbindung Nr.	V o l l s t u f e n			Nach 180 Sekunden Entwicklung
	10 s.	20 s.	40 s.	
10	1	2	4	6
	2	2	4	6
	3	1	3	5
	4	2	4	6
	5	1	3	5
	6	1	3	4 (5)
15	7	2	4	6
	8	3	5	7
	9	1	3	5
	10	4	6	8
	11	0	0	1
20	12	4	6	8
	13	3	5	7
	14	0	1	2
	15	1	3	5
25	16	2	4	6
	17	0	1	2
	18	0	1	3
	19	1	2	4
	20	0	0	1

H O E C H S T A K T I S C H E S Z E L L S C H A F T  
K A L L E Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Beispiel 2

Jeweils 0,4 g der Verbindungen 2, 4, 7, 8, 12 und 16 werden dem in Beispiel 1 beschriebenen photopolymerisierbaren Gemisch zugesetzt, und die Lösung wird auf eine 5 25 µm starke Polyäthylenterephthalatfolie so aufgeschleudert, daß nach dem Trocknen eine 25 µm (30 g/m<sup>2</sup>) dicke Schicht erhalten wird.

10 Die Schicht wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 auf die gereinigte Cu-Oberfläche einer 10 x 15 cm großen Cu-Schichtstoffplatte aufgebracht, durch die Trägerfolie belichtet und mit einer 0,8 %igen wäßrigen Sodalösung entwickelt.

15 Es ergeben sich die aus der Tabelle III ersichtlichen vernetzten Keilstufen.

Tabelle III

20 Verbindung Nr.	V o l l s t u f e n		
	10 Sek	20 Sek	40 Sek
25	2	4	6
	4	3	6
	7	3	5
	8	5	7
	12	4	7
	16	3	5

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration über 0,4 g hinaus bringt in der Regel infolge Eigenabsorption des Starters keine Steigerung der Lichtempfindlichkeit mehr.

5 Beispiel 3

Eine Lösung aus

4,0 Gt eines Mischpolymerisats aus Methylmeth-  
acrylat/Methacrylsäure (82 : 18) mit

10 der Säurezahl 110,

4,0 Gt Trimethyloläthantriacrylat,

15 0,08 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Farb-  
stoffs und

0,21 Gt der Verbindung 7 in

38 Gt Glykolmonoäthyläther und

18 Gt Butylacetat

20 wird auf elektrolytisch aufgerauhtes und durch Anodisierung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium durch Aufschleudern so aufgetragen und getrocknet, daß ein Schichtgewicht von 2,5 g/m<sup>2</sup> erhalten wird.

25 Nach dem Trocknen wird die photopolymerisierbare Schicht mit einer Lösung von

5 Gt Polyvinylalkohol mit dem K-Wert 8 und  
12 % unverseiften Acetylgruppen in

30 95 Gt entsalztem Wasser

H C L C H S T A K T I E N N G E S E L L S C H A F F I  
KOLLE Klassifizierung der Hechtst AG

- 17 -

Überschichtet und gefrocknet, so daß eine abziehbare Deckschicht von 5 g/m<sup>2</sup> entsteht.

5 Anschließend wird mit der in Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle 40 Sekunden unter einem 13-stufigen Belichtungskeil belichtet.

10 Die belichtete Schicht wird ca. 1 Minute mittels eines Plüschtampons mit einem Entwickler aus

15 1,5 Gt Natriummetasilikat · 9 H<sub>2</sub>O,

20 0,01 Gt Fettalkoholpolyglykoläther und

25 0,2 Gt Strontiumchlorid · 6 H<sub>2</sub>O in

98,3 Gt entsalztem Wasser

20 entwickelt. Dabei werden 5 volle Keilstufen erhalten.

Nach Wasserspülung wird mit 1 Siger Phosphorsäure behandelt und mit handelsüblicher Fettfarbe eingefärbt.

25 Nach dem Einfärben wird gummiert und getrocknet. Auf einer Offsetdruckmaschine wurden Auflagen von 150.000 erzielt.

H. L. C. H. J. T. A. K. P. I. T. N. G. E. F. E. L. I. S. C. J. A. F. T.  
K. A. L. L. I. N. C. I. E. N. U. N. I. O. N. A. N. U. S. D. R. A. F. T.

- 18 -

Beispiel 4

Eine Beschichtungslösung aus

1,0 Gt Trimethyloläthan-triacrylat,

5

1,4 Gt eines Terpolymerisats aus  
n-Hexylmethacrylat/Methylmethacrylat/  
Methacrylsäure (50:25:25) mit der Säure-  
zahl 160,

10

0,02 Gt Methylviolett (C.I. 42 535) und

0,05 Gt Verbindung 12 in

15

6,0 Gt Butanon

wird auf eine gesäuberte Einstufen-Zinkätzplatte so auf-  
geschleudert und getrocknet, daß ein Schichtgewicht von  
ca. 10 g/m<sup>2</sup> erhalten wird.

20

Anschließend wird das Kopiermaterial mit einem 1-2 µm  
dicken Überzug von Polyvinylalkohol versehen, getrocknet  
und 40 Sekunden unter einer Positiv-Vorlage mit der in  
Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle belichtet. Die Zink-  
platte wird 45 Sekunden mit einem Entwickler aus

25 1,5 Gt Natriummetasilikat-Nonahydrat,

0,3 Gt Polyäthylenglykol mit dem mittleren  
Molgewicht 3000,

30

0,3 Gt Lävulinsäure und

H O C H S T A N T I E N G E S L I L S C H A F T  
 KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

0,3 Gt Strontiumhydroxid-Octahydrat in  
 97,6 Gt entsalztem Wasser

entwickelt.

5

Nach gründlicher Wasserspülung wird 5 Minuten mit  
 10 %iger Salpetersäure unter Zusatz von Flankenschutz-  
 mittel geätzt. Die gehärtete Photopolymerschicht wird  
 10 mit Äthylenglykolmonobutyläther entfernt. Die so ent-  
 standene Druckform eignet sich für den Qualitätsbuch-  
 druck.

Beispiel 5

15 Eine Beschichtungslösung, wie in Beispiel 4 beschrieben,  
 jedoch mit 0,05 Gt der Verbindung 16 anstelle von Ver-  
 bindung 12 wird auf eine 25 µm starke Polyäthylentere-  
 phthalätfolie durch Gießen aufgetragen. Anschließend  
 wird 2 Minuten bei 100°C im Trockenschrank nachgetrock-  
 net. Es wird eine 20 µm (26 g/m<sup>2</sup>) dicke Schicht erhal-  
 ten.

25 Die getrocknete Schicht wird zusammen mit der Polyester-  
 folie mittels eines handelsüblichen Laminators bei  
 höchstem Andruck und einer Temperatur von 115°C mit  
 einer Geschwindigkeit von 1 m/min auf ein handels-  
 übliches Siebdruckgewebe auflaminiert.

30 Anschließend wird durch die Polyesterfolie 60 Sekunden  
 mit der in Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle unter einer  
 Positiv-Vorlage belichtet.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
HALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Nach Abziehen der Polyesterfolie werden mit dem in Beispiel 4 beschriebenen Entwickler 45 Sekunden im Schaukelbad die unvernetzten Bildbereiche entfernt. Nach gründlicher Wasserspülung und Trocknung ist die Siebdruckform gebrauchsfertig.

5

Beispiel 6

Eine Lösung folgender Zusammensetzung:

10 1,0 Gt Trimethyloläthantriacrylat,  
15 1,4 Gt des in Beispiel 4 beschriebenen  
Terpolymerisats,

15 0,02 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Farbstoffs und

20 0,05 Gt der Verbindung 8 in

20 8,0 Gt Butanon

25 wird auf eine vorher mit Wasser und Trichloräthylen gereinigte Trimetallplatte (Fe/Cu/Cr) aufgeschleudert. Anschließend wird die Schicht 2 Minuten bei 100°C nachgetrocknet. Es wird eine Schichtdicke von ca. 10 µm erhalten.

30 In einem zweiten Arbeitsschritt wird die lichtempfindliche Schicht mit einer 3 %igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung überschichtet und getrocknet, so daß eine etwa 4 µm starke Deckschicht entsteht.

H O D C H I P P A K T I B U S S A D F L U F T C O M P

F A L L E D H i n d e r l i s s u n g d e r I m o c h r e A G

- 21 -

Nach einer Belichtungszeit von 120 Sekunden mit der in Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle unter einer Negativvorlage wird 60 Sekunden mit dem in Beispiel 4 beschriebenen Entwickler im Schaukelbad entwickelt.

5 Anschließend wird die lichtgehärtete Schicht noch 10 Minuten bei 100°C nachgetempert.

10 Danach wird das freigelegte Chrom mit einer Lösung aus 17,4 %  $\text{CaCl}_2$ , 35,3 %  $\text{ZnCl}_2$ , 2,1 %  $\text{HCl}$  und 45,2 % Wasser innerhalb von 5 Minuten weggeätzt und die gehärtete Photopolymerschicht mit Methylenechlorid entfernt.

15 Anschließend wird mit 1 Siger Phosphorsäure überwischt und mit Fettfarbe eingefärbt. Die Trimetalplatte ist damit druckfertig.

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 072

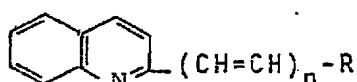
- 22 -

Wiesbaden-Biebrich  
16. Juli 1979  
WLK-Dr.N.-ur

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen äthylenischen Doppelbindung und einem Siedepunkt oberhalb 100°C sowie eine mehrkernige heterocyclische Verbindung als Photoinitiator enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoinitiator eine Verbindung der Formel

10



15 ist, worin

R . ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest und

20 n 1 oder 2 ist.

2. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R ein durch Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Hydroxy-, Carbonsäureamidgruppen 25 oder Halogenatome substituierter aromatischer Rest ist.

H O E C H S T A K T I F U G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 072

- 23 -

3. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 10 Gew.-% des  
Photoinitiators, bezogen auf die Menge der polymeri-  
sierbaren Verbindung, enthält.

5

4. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß  $n = 1$  und R ein Methoxy-  
phenyl-, Methylphenyl-, Naphthyl-(1)-, Phenanthryl-(3)-  
oder Benzo[2]thienyl-(3)-rest ist.

10

5. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß  $n = 2$  und R ein Phenylrest  
ist.

15

6. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel  
wasserunlöslich und in wäßrig-alkalischen Lösungen  
löslich ist.

20

7. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Ver-  
bindung ein Acryl- oder Methacrylsäureester mit min-  
destens zwei polymerisierbaren Gruppen ist.

25

30